



TRANSLATION

(51)

Int. Class.<sup>2</sup>: C08L 63/10  
C09D 3/58

(19) Federal Republic of Germany  
German Patent Office

(11) **Published Patent Application 26 21 423**

(21) File No.: P 26 21 423.3

(22) Filing Date: 14 May 1978

(23) Laid Open Date: 1 December 1977

RE

(30) Convention Priority:

(32) (33) (31)

SEP 18 2002

TC 1700

(68) Title: Molding and Coating Compositions

(71) Applicant: Chemische Werke Hüls Ag, 4370 Marl

(72) Inventor: Berger, Dieter, Dr. 4370 Marl

Patent Claims

1. Molding and coating compositions comprising a mixture of

A. epoxide resins containing acetoacetate groups

B. polycarboxylic acid anhydrides

C. auxiliaries and additives

characterized in that Component A is an epoxide resin containing hydroxyl groups having an OH number of 20 – 250 mg KOH/g and a diketene, whereby 0.2 to 1 mole diketene has been employed per OH equivalent of the epoxide resin.

2. Molding and coating compositions according to Claim 1, characterized in that reaction products that have been obtained by the reaction of 0.5 to 1 mole diketene per OH equivalent epoxide resin are used as Component A.

Translation: Language Services  
Philip M. Levin, Sci-Tech Translation Service  
21 August 2002

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 L 63/10**

C 09 D 3/58

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 26 21 423 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 21 423**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 21 423.3

⑬

Anmeldetag:

14. 5. 76

⑭

Offenlegungstag:

1. 12. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉓

Bezeichnung:

Form- und Überzugsmassen

㉔

Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

㉕

Erfinder:

Berger, Dieter, Dr., 4370 Marl

**DT 26 21 423 A 1**

Patentansprüche

1. Form- und Überzugsmassen, bestehend aus einem Gemisch aus

- A. Acetoacetatgruppen enthaltenden Epoxidharzen
- B. Polycarbonsäureanhydriden
- C. Hilfs- und Zusatzstoffen

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Komponente A. ein Umsetzungsprodukt eines hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharzes mit einer OH-Zahl von 20 - 250 mg KOH/g und einem Diketen ist, wobei je OH-Äquivalent des Epoxidharzes 0,2 bis 1 Mol Diketen eingesetzt worden sind.

2. Form- und Überzugsmassen nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Komponente A. Umsetzungsprodukte eingesetzt werden, welche durch Umsetzen von 0,5 bis 1 Mol Diketen je OH-Äquivalent Epoxidharz erhalten worden sind.

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
- RSP PATENTE -

2671423  
4370 Marl, den 12.05.76  
7465/Go

2

Unser Zeichen: O.Z. 2927

Form- und Überzugsmassen

Gegenstand der Erfindung sind Form- und Überzugsmassen, bestehend aus einem Gemisch aus

- A. Acetoacetatgruppen enthaltenden Epoxidharzen
- B. Polycarbonsäureanhydriden
- C. Hilfs- und Zusatzstoffen.

Epoxidharz-Systeme bestehen meistens aus zwei Komponenten - dem eigentlichen Epoxidharz sowie einem Härter. Zur Verarbeitung werden beide Komponenten gemischt, so daß das Harz - häufig bei erhöhter Temperatur - aushärtet. Nach dem Mischen beginnt das Harz jedoch bereits bei Raumtemperatur langsam auszuhärten; mit anderen Worten - bei dem anfangs dünnflüssigen Produkt steigt im Verlauf der Zeit die Viskosität an.

Um rationell im großtechnischen Bereich arbeiten zu können, gehen die Bestrebungen dahin, das Mischen beider Komponenten in möglichst großen Chargen vorzunehmen. Da derartige Mengen nicht kurzfristig verarbeitet werden können, soll das Gemisch eine Verarbeitungszeit von mehreren Tagen besitzen. In dieser Zeit soll die Viskosität überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Maße ansteigen.

12/76

709848/0164

ORIGINAL INSPECTED

So beschreibt die DT-OS 2 418 754 die Blockierung der als Härter verwendeten Säureanhydride mit Imidazolderivaten. Durch diese Maßnahme wird erreicht, daß die Härter bei Raumtemperatur ihre Wirkung verlieren und erst bei erhöhter Temperatur die Vernetzung eintritt. Hierdurch wird zwar eine Verlängerung der Verarbeitungszeit erreicht; aufgrund der Maßnahme ist jedoch die Ausgangsviskosität der Mischung Epoxidharz/Härter bei Raumtemperatur sehr hoch. Eine Verarbeitung solcher Produkte in Überzugsmitteln ist nicht mehr möglich, ohne daß große Lösungsmittelanteile mitverwendet werden.

Die Modifizierung von hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharzen mit Diketen ist bekannt (DT-PS 1 224 743, DT-OS 2 138 116). Insbesondere aus der DT-OS 2 138 116 geht hervor, daß durch diese Maßnahme die Reaktivität der Epoxidharz/Härter-Systeme gesteigert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Epoxidharz/Härter-Systeme mit verlängerter Verarbeitungszeit zu entwickeln, ohne daß die Aushärtung bei erhöhten Temperaturen erschwert ist und ohne daß die Anfangsviskosität nennenswert erhöht wird.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß als Epoxidharze Umsetzungsprodukte eines Hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharzes mit einer OH-Zahl von 20 bis 250 mg KOH/g und einem Diketen verwendet werden, wobei je OH-Äquivalent des Epoxidharzes 0,2 bis 1 Mol Diketen eingesetzt worden sind.

2621423

- 2 -

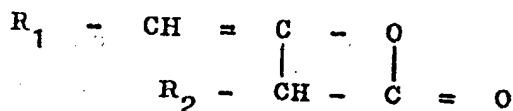
O.Z. 2927  
12.05.76

4

Bevorzugt sind solche Epoxidharze, die durch Umsetzen von 0,5 bis 1 Mol Diketen je OH-Äquivalent Epoxidharz erhalten worden sind.

Als hydroxylgruppenhaltige Epoxidharze kommen solche infrage, die beispielsweise durch Umsetzung von mehrfunktionellen OH-, COOH- und NH-Verbindungen mit einem 1-Halogen-2,3-epoxy-alkan in Gegenwart von alkalischen Agenzien hergestellt werden und die OH-Zahlen zwischen 20 und 250 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 50 und 200 mg KOH/g, aufweisen. Als OH-Gruppen enthaltende Epoxidharze seien z.B. genannt: Glycidyläther von Phenolen, wie 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)-methan, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Novolaken oder Resolen; Glycidyläther von aliphatischen Polyhydroxyverbindungen, wie Äthylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit; Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Hexahydrophthalsäure; Polyglycidylester von COOH-Gruppen tragenden Polyestern, wie sie z.B. in den DT-OSS 1 643 789, 2 522 043, 2 522 044 und 2 522 045 beschrieben werden; ferner N-Glycidylverbindungen wie z.B. Diglycidylanilin. Bei Einsatz der Epoxidharze in lösungsmittelarmen Überzugsmitteln liegt deren Molgewicht unter 1000, bei Formmassen können noch Harze bis zu Molgewichten von 2500 verwendet werden.

Für die Herstellung der Acetoacetatgruppen enthaltenden Epoxidharze werden Diketene nachstehender Formel



verwendet. In dieser Formel bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen. Hierbei können  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder ungleich sein. Bevorzugt eingesetzt wird das unsubstituierte Diketen.

709848/0164

Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharze mit einem Diketen erfolgt in bekannter Weise bei Temperaturen im Bereich von 40 ° bis 80 °C. Als Lösemittel können beispielsweise Ketone oder Aromaten dienen.

Aufgrund der schon bei niedrigen Temperaturen hohen Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte aus Epoxidharz und Keton kann deren Herstellung auch unmittelbar bei der Bereitung von Formmassen gleichzeitig mit dem Einmischen von Füllstoffen oder bei der Herstellung von Überzugsmitteln zusammen mit der Bereitung der Pigmentdispersion - z.B. in einer Kugelmühle - erfolgen. In den zuletzt genannten Fällen werden die hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharze mit den Füllstoffen und/oder den Pigmenten und gegebenenfalls Lacklösemitteln und Hilfsstoffen, wie z.B. Gleitmitteln, Entschäumern und Benetzungsmitteln und dem Diketen gleichzeitig gemischt. Dadurch entstehen für die Herstellung keine wesentlichen Arbeits- und Energiekosten.

Für die Härtung der erfindungsgemäßen Acetoacetatgruppen enthaltenden Epoxidharze können als Komponente B beispielsweise folgende cyclische Polycarbonsäureanhydride eingesetzt werden: Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und dessen Addukte an 1,3 ungesättigte Verbindungen, wie sie z.B. in der DT-OS 2 248 459 beschrieben werden; Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid. Neben den cyclischen Anhydriden können auch lineare Anhydride, wie z.B. Azelainsäurepolyanhydrid, eingesetzt werden.

## 6

Für die Herstellung von lösemittelarmen bzw. -freien Überzugsmitteln kommen vor allem flüssige oder niedrigschmelzende Anhydride oder Anhydridgemische mit Schmelzpunkten unter 50 °C in Betracht, während für Formmassen auch höher schmelzende Anhydride eingesetzt werden können, die jedoch nicht über 150 °C schmelzen sollten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Härtung werden die Komponenten A und B in Gegenwart von bekannten Katalysatoren, wie tertiären Aminen, quartären Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, Phenolen, Aminophenolen, Imidazol-Derivaten, wie z.B. 1-Alkylimidazolen, 2-Alkyl-imidazolen oder auch deren Addukten an Glycidylverbindungen, wie sie z.B. in der DT-PS 1 910 758 beschrieben sind, in den vernetzten Zustand übergeführt. Die Härtungsbedingungen können in weiten Grenzen variiert werden, bevorzugt werden Härtungstemperaturen zwischen 100 und 220 °C, die entsprechenden Härtungszeiten betragen dann etwa 5 min. bis 3 h.

Die Eigenschaften der ausgehärteten Form- und Überzugsmassen, wie z.B. Härte, Elastizität, Witterungsstabilität und Korrosionsschutz werden im Vergleich zu denen der entsprechend gehärteten, nicht modifizierten OH-Gruppen enthaltenden Epoxidharze nicht beeinflusst. Weiterhin besitzen die erfindungsgemäßen Produkte eine wesentlich verlängerte Verarbeitungszeit, da die Ausgangsviskosität des Gemisches der Komponenten A. und B. sich über mehrere Tage kaum verändert.



Beispiele

7

A. Beschreibung der als Ausgangsprodukte verwendeten  
hydroxylgruppenhaltigen Epoxidharze

## Epoxidharz I:

Bisglycidyläther auf Basis 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan  
(Epoxidäquivalent = 450 - 500 g; OH-Zahl = 155 mg KOH/g;  
Molmasse = 900).

## Epoxidharz II:

Bisglycidylester auf Basis eines Carboxylgruppen enthaltenden  
Polyesters (Epoxidäquivalent = 301 g; OH-Zahl = 74 mg KOH/g;  
Molmasse = 550).

Der dem Epoxidharz II zugrunde liegende Polyester wurde durch  
Schmelzkondensation bei 140 bis 170 °C aus 335 Teilen Äthylen-  
glykol, 206 Teilen 1.2-Propandiol, 122,5 Teilen Pentaerythrit,  
657 Teilen Adipinsäure und 2000 Teilen Phthalsäureanhydrid  
erhalten, wobei die Kondensation bei einer Säurezahl von  
312 bis 315 mg KOH/g abgebrochen wurde.  
Schmelzkondensationen vergleichbarer Polyester sind in der  
DT-OS 2 522 045 beschrieben.

Der Epoxidharz II wurde durch Umsetzung des Carboxylgruppen  
enthaltenden Polyesters mit Epichlorhydrin analog dem Ver-  
fahren der DT-OS 2 522 045 erhalten.

2621423

- 7 -

O.Z. 2927

12.05.76

8

## B. Herstellung der Acetoacetatepoxidharze

### Acetoacetat des Epoxidharzes I (I A)

361 g des Epoxidharzes I (1 OH-Äquivalent), gelöst in 600 ml Methyläthylketon, werden auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 1 g wasserfreiem Natriumacetat wird 1 Mol Diketen (84 g, frisch destilliert) im Laufe von 20 min zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren bei 60 °C wird abgekühlt und filtriert. Nach Einengen bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C werden 438 g des Acetoacetatepoxidharzes I A erhalten (Epoxidäquivalent 610 g).

### Acetoacetat des Epoxidharzes II (II A)

Das Harz II A wurde analog der obigen Herstellung aus 379 g des Epoxidharzes II (0,50 OH-Äquivalente), gelöst in 300 ml Methyläthylketon und 42 g Diketen (0,5 Mol) in Gegenwart von 0,4 g Natriumacetat hergestellt. Es wurden 406 g des Harzes II A erhalten (Epoxidäquivalent = 335 g).

## C. Verarbeitungszeiten von Acetoacetatepoxidharz/Anhydrid-Mischungen

Die Zeiten wurden bei lösemittelarmen Überzugsmitteln (Lösemittelgehalt 25 bzw. 20 % durch Messung der Viskositätszunahme ermittelt. Die Rezepturen und Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

709848/0184

2621423

O.Z. 2927  
12.05.76

- 8 -

9

Tabelle 1

Komponenten	Versuchs-Nr. <sup>4)</sup>			
	A	1	B	2
Harz I	200	-	-	-
Harz I A	-	200	-	-
Harz II	-	-	150	-
Harz II A	-	-	-	150
Äthylglykolacetat	145	137	57	55
Hexahydrophthalsäureanhydrid <sup>1)</sup>	64	51	77	69
Beschleuniger <sup>2)</sup>	4	4	3	3
% Lösemittelgehalt	35	35	20	20
Viskosität <sup>3)</sup> , [sec] (25°C), 1 h	79	41	45	25
1 Tag	438	70	114	32
3 Tage	-	80	321	80

- 1) Bei allen Versuchen wurden äquivalente Mengen Anhydrid eingesetzt.
- 2) Als Beschleuniger diente ein 1:1 Addukt aus 2-Äthylimidazol und dem Glycidylester einer 8-11 C-Atome enthaltenden,  $\alpha$ -verzweigten Carbonsäure.
- 3) Auslaufzeit aus einem Ford-Auslaufbecher mit 4 mm-Düse. Die ersten Viskositäten wurden 1 h nach Zugabe des Anhydrides gemessen.
- 4) Die Mengenangaben in Gewichtsteilen.

709848/0164

2621423

- 9 -

O.Z. 2927  
12.05.76

10

D. Eigenschaften von gehärteten Überzügen aus Aceto-  
acetatopoxidharzen

Die den Versuchen in Tabelle 1 entsprechenden Überzugsmittel wurden auf entfettete, phosphatierte Stahlbleche (Bonder 120) aufgebracht und bei 140 °C (30 min) eingebrannt. Die Trockenschichtdicke der untersuchten Beschichtungen betrug ca. 40-50 µ. Die Eigenschaften der Beschichtungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die gleichen Ergebnisse werden erhalten, wenn 15 min lang bei 180 °C eingebrannt wird.

Tabelle 2

Versuch	Pendel- härte <sup>1)</sup> [sec]	Erichsen- tiefung <sup>2)</sup> [mm]	Kesternich- test <sup>3)</sup> [Runden]	Tropen- test <sup>4)</sup> [Tage]	Salzsprüh- test <sup>5)</sup> [h]	Bewitterungs- stabilität <sup>6)</sup> [h]
A	216	9.1	-	>40	>1000	550
1	223	9.7	-	>40	>1000	600
B	205	>10	7	30	>1000	1300
2	201	>10	5	35	>1000	1200

- 1) gemessen nach DIN 53 157
- 2) gemessen nach DIN 53 156
- 3) gemessen nach SFW 2.05 DIN 50 018
- 4) gemessen nach SK DIN 50 017
- 5) gemessen nach ASTM B-117-64
- 6) gemessen in einem Weatherometer bei einer Schwarztafeltemperatur von 45 °C, Xenonlampe 60 W, 17/3-Cyclus. Die Messung wurde abgebrochen, wenn ein relativer 20 %iger Glanzverlust eingetreten war.

Die mit Buchstaben gekennzeichneten Versuche sind nicht erfindungsgemäß.

709848/0164